

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій
Кафедра екології та природозахисних технологій

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Леонід ПЛЯЦУК
(підпис)

_____ 20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
на здобуття освітнього ступеня бакалавр
зі спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
освітньо-професійної програми «Технології захисту
навколишнього середовища»
на тему:

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ
ВОГНЕВИМИ МЕТОДАМИ

Здобувачки групи ТСз-01с Гой Ліі Сергіївни

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Лія ГОЙ
(підпис)

Керівник – асистент кафедри екології
та природозахисних технологій,
кандидат технічних наук

_____ Оксана БУРЛА
(підпис)

Суми – 2024

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет технічних систем та енергоефективних технологій
Кафедра екології та природозахисних технологій
Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього
середовища»

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою _____

“ ____ ” _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА**

Студентки Гой Лії Сергіївни

Група ТСз-01с

1. Тема кваліфікаційної роботи: Удосконалення технологій утилізації відходів вогневими методами.
2. Вихідні дані: Вихідні дані науко метричної бази даних Scopus, технічні звіти, статистичні дані Державної служби статистики України, вітчизняні та закордонні патентні бази.
3. Перелік обов'язкового графічного матеріалу:
 1. Склад бурового шламу
 2. Установа для утилізації замазучених ґрунтів (УЗГ- 1М).
 3. Принципова схема установки «УЗГ- 1М»
 4. Характеристика установки УЗГ -1М
 5. Визначення водного складу
 6. Схема структури охорони праці на підприємстві.

4. Етапи виконання кваліфікаційної роботи:

№	Етапи і розділи проектування	ТИЖНІ					
		1	2	3	4	5	6
1	Літературний огляд	+	+				
2	Аналіз проблеми			+			
3	Оброблення результатів				+		
4	Розділ з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях					+	
5	Оформлення роботи						+

Дата видачі завдання 02.04.2024

Керівник Асистент кафедри екології та природозахисних технологій,
к. т. н. Бурла О. А.

АНОТАЦІЯ

Структура та обсяг випускної кваліфікаційної роботи бакалавра. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку джерел посилання, який містить 36 найменувань. Загальний обсяг бакалаврської роботи 47 сторінок, у тому числі 12 рисунків, 5 таблиц, перелік джерел посилання становить 5 сторінки.

Мета роботи – проаналізувати ефективність технології утилізації нафтошламів вогневими методами.

Для досягнення зазначеної мети було поставлено та виконано такі завдання:

1. Проаналізувати данні спеціальної літератури з питань переробки нафтових відходів.
2. Визначити властивості нафтошламу.
3. Проаналізувати ефективність утилізації нафто шламу термічною обробкою.

Предмет дослідження – технологія утилізації нафто шламів вогневими методами.

Об'єкт дослідження – нафтовий відхід (нафтошлам).

У роботі проаналізовано методи переробки нафтошламів - механічні, фізико-хімічні, термічні, біохімічні, комбіновані. Спалювання є найпоширенішою формою знищення відпрацьованих нафтопродуктів. Проте, призводить до вторинного забруднення атмосфери та ґрунтів, тобто супроводжується викидом діоксидів сірки та азоту, сажі та інших канцерогенів.

Ключові слова: НАФТОВЕ ЗАБРУДНЕННЯ, МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ НАФТОШЛАМІВ, ТЕРМІЧНА ОБРОБКА, ВОГНЕВІ МЕТОДИ.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1.	ПРОБЛЕМАТИКА УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОВМІСНИХ ВІДХОДІВ.....	7
1.1	Утворення нафтовмісних відходів, їх види.....	7
1.2	Засоби і методи знешкодження нафтовмісних відходів.....	11
РОЗДІЛ 2.	ОСОБЛИВОСТІ ЗАСОБІВ ПЕРЕРОБКИ НАФТОШЛАМІВ.	25
2.1	Вплив солоною і прісної води на нафтошлам.....	25
2.2	Тепловий вплив на зразки.....	29
2.3	Застосування НВЧ-енергії.....	30
РОЗДІЛ 3.	ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ЕТАПИ ОЧИЩЕННЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТОШЛАМІВ.....	32
3.1	Підготовка водомазутної емульсії.....	32
3.2	Знищення отриманого осаду на установці УЗГ- 1М.....	37
3.3	Розрахунок впливу кавітації на ВМЕ.....	38
РОЗДІЛ 4.	ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ.....	39
4.1	Безпека життєдіяльності.....	39
	ВИСНОВКИ.....	42
	ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	43

Підп. і дата	Підп. і дата
Інв.№дубл.	Інв.№дубл.
Взаєм.інв.№	Взаєм.інв.№
Підп. і дата	Підп. і дата
Інв.№голдл.	Інв.№голдл.

ТС 20510018

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата
		Розроб. Гой		
		Перев. Бурла		
		Н.Контр Батальцев		
		Затв. Пляцук		

Удосконалення технологій
утилізації відходів вогневими
методами

Літ.	Аркуш	Аркушів
4	4	47
СумДУ, ф-т ТеСЕТ гр. ТСз-01с		

ВСТУП

Останнім десятиліттям загострилися питання, пов'язані з впливом нафтових виробництв на екологічну ситуацію в різних регіонах, оскільки масштаби використання нафти постійно зростають. Нафта та нафтопродукти є одним з основних та великомасштабних забруднювачів навколишнього середовища.

Окрему проблему представляють численні протоки, шламові комори і інші місця несанкціонованого зберігання нафтовмісних відходів. Нестача спеціалізованих полігонів відходів і відсутність донедавна ефективного обладнання для переробки нафтошламів змушували підприємства зберігати їх на своїй території і відповідно проводити оплату за негативний вплив на навколишнє природне середовище.

Методи переробки нафтошламів досить різноманітні - механічні, фізико-хімічні, термічні, біохімічні, комбіновані. Однак жоден із них не є економічно задовільним. Механічні методи та фізико-хімічні вимагають значних енерговитрат. Біохімічні методи потребують постійного контролю. Термічні способи включають технологічне спалювання і піроліз. Інсинерація нафтошламів є одним із виходів із положення, проте вимагає організації ефективної системи газоочищення, оскільки при спалюванні утворюються забруднюючі речовини, у тому числі оксиди важких металів.

Спалювання є найпоширенішою формою знищення відпрацьованих нафтопродуктів. Проте, спалювання призводить до вторинного забруднення атмосфери та ґрунтів, супроводжується викидом діоксидів сірки та азоту, сажі та інших канцерогенів. У зв'язку з цим у багатьох країнах спалювання дозволено лише за умови попереднього очищення нафтовмісних відходів від екологічно шкідливих домішок.

З іншого боку, вищезгадані відходи є найціннішою вуглеводневою сировиною для переробки у світлі палива за умови попереднього відділення

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.
Підп. і дата	
Інв.№подл.	

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата
-----	-----	----------	-------	------

ТС-20510018

Арк

5

вуглеводневої фази від води та механічних домішок. Внаслідок цього неліквідні нафтовмісні відходи з об'єкта штрафних санкцій можуть стати джерелом стабільних доходів для переробного підприємства. Найбільш рентабельним рішенням є залучення до переробки вуглеводневого концентрату, виділеного з нафтовмісних відходів, з отриманням світлих моторних палив та залишкових дорожніх бітумів.

Мета роботи – проаналізувати ефективність технології утилізації нафтошламів вогневими методами.

Для досягнення зазначеної мети було поставлено та виконано такі завдання:

1. Проаналізувати данні спеціальної літератури з питань переробки нафтових відходів.
2. Визначити властивості нафтошламу.
3. Проаналізувати ефективність утилізації нафтошламу термічною обробкою.

Предмет дослідження – технологія утилізації нафтошламів вогневими методами.

Об'єкт дослідження – засоби утилізації нафтошламів вогневими методами.

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк

6

РОЗДІЛ 1 ПРОБЛЕМАТИКА УТИЛІЗАЦІЇ НАФТОВМІСНИХ ВІДХОДІВ

1.1 Утворення нафтовмісних відходів, їх види

Останнім десятиліттям загострилися питання, пов'язані з впливом нафтових виробництв на екологічну ситуацію в різних регіонах, оскільки масштаби використання нафти постійно зростають. Нафта та нафтопродукти є одним з основних та великомасштабних забруднювачів навколишнього середовища. Тільки за офіційними даними, втрати нафти та нафтопродуктів у світі при видобутку, транспортуванні, зберіганні та використанні втрачається близько 50 млн. т. нафти та нафтопродуктів щорічно.

Фізичний та моральний знос технічного обладнання, відсутність належного відомчого контролю за його станом, а також брак обслуговуючого персоналу та його низька кваліфікація призводять до зростання кількості аварій. Абсолютна більшість аварійних розливів нафти викликають сильні та багато в чому незворотні ушкодження природних комплексів.

При цьому нафта проникає у глибокі шари ґрунту, аж до ґрунтових вод. У орґаногенних горизонтах відбувається акумуляція високомолекулярних компонентів нафти, що містять смолисто-асфальтенові речовини та циклічні сполуки. Метанові вуглеводні, смоли та асфальтени погано розкладаються, погіршують водно-фізичні властивості ґрунтів. Найбільш рухливі легкі фракції можуть проникати до ґрунтових вод, але значна їх частина розкладається і випаровується протягом року.

Забруднення вуглеводнями нафти викликає незворотні зміни морфології, фізичних та хімічних властивостей ґрунту. Так, наприклад, при забрудненні техногенними вуглеводнями у ґрунтах насамперед змінюються морфологічні властивості: забарвлення та додавання. Стирання характеристик природного

Інв. № докл.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата
Вип.	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк

7

профілю супроводжується появою інтенсивного чорного кольору, утворенням бітумінозної кірки на поверхні, ущільненням додавання. Все це неминує викликає зниження і навіть повну втрату ґрунтової родючості, призводить до зміни екологічних функцій ґрунтів, що супроводжується зниженням біорізноманіття. Крім того, вуглеводні нафти здатні утворювати в процесі трансформації токсичні сполуки, що володіють канцерогенними, тератогенними та мутагенними властивостями, стійкістю до мікробіологічного розщеплення та здатністю переходити в рослини, що значно знижує якість культур, що виробляються, і створює загрозу для здоров'я людини і тварин [17].

Нафтошлами – це складні фізико-хімічні суміші, що складаються з нафтопродуктів, води та механічних домішок, таких як глина, пісок та оксиди металів. Співвідношення компонентів, складових нафтошлам може бути різноманітним.

Нафтошлами утворюються при видобутку, переробці та транспортуванні нафти. Нафтові шлами утворюються як при регульованих процесах (переробка нафти), так й за надзвичайних ситуаціях (аварії, розливи).

Основною причиною утворення нафтошламу є фізико-хімічна взаємодія нафтопродуктів з вологою, повітрям та механічними домішками. За таких процесів відбувається неповне окислення вихідних нафтопродуктів з утворенням тягучих сполук. Усі шлами розрізняються за складом та фізико-хімічними властивостями, нафтошламів з однаковим складом компонентів не існує.

Нафтошлами поділяються на групи:

1. Ґрунтові – такий нафтошлам утворюється внаслідок розливів нафтопродуктів на ґрунт у ході виробничих процесів та при аварійних ситуаціях. Ґрунтовий нафтошлам належить до відходів тільки після розподілу в накопичувачі відходів або на полігоні переробки;

2. Придонні – утворюються за рахунок осідання нафторозливів на дно водойм;

3. Резервуарного типу - при зберіганні та транспортуванні

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата

						ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			8

вуглеводнів у ємностях різних конструкцій.

4. Нафтошлами, що утворюються під час нафтовидобутку, коли пласт нафти з'являється біля поверхні, у її складі містяться невідокремлені компоненти гірської породи, змішані з водою та розчиненими в ній солями та газами.

При тривалому зберіганні під дією природних сил нафтошлами можуть перетворюватися в інші сполуки за рахунок конденсації, ізомеризації і т.п. А також згодом нафтошлам поділяється на шари- подібними властивостями.

1. Верхній шар складається з обводненого нафтопродукту з вмістом до 5% тонкодисперсних міхпримішок, і належать до класу емульсій «вода в олії». До складу цього шару входять 70-80% олій, 6-25% асфальтенів, 7-20% смол, 1-4% парафінів.

2. Середній, порівняно невеликий за обсягом шар є емульсією типу «олія у воді». Цей шар містить 70-80% води та до 15% механічних домішок.

3. Придонний шар представляє тверду фазу, що включає до 45% органіки, 52–88% твердих механічних домішок, включаючи окисли заліза [8]. Бурові шлами є вологою пастоподібною масою сірого або темно-сірого кольору за своєю консистенцією з характерним запахом, утворену великою та середньо розмірною фракцією породи, а також дрібнорозмірною фракцією у вигляді колоїдних частинок глин, хімічних реагентів, цементу, дані про склад бурого шламу представлені в таблиці 1.1 [17].

Інв. № по дел.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата

						ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			9

Таблиця 1.1 – Склад бурового шламу

Склад бурового шламу	Кількість	
	%	мг/кг
Гірська порода	73,8491	73 8491
Заліза оксид	0,2966	2966
Марганець оксид	0,0031	31
Миш'як	0,0001	1,0
Титан оксид	0,0258	258,0
Нафтопродукти	1,5550	15550
Кальцій оксид	0,4401	4401
Магній оксид	0,2195	2195
Калій оксид	0,0088	88,0
Натрій оксид	0,1957	1957
Свинець	0,0001	1,0
Цинк оксид	0,3014	3014
Стронцій оксид	0,0185	185,0
Ванадій оксид	0,0016	16,0
Бікарбонати	0,0199	199
Хлорид- іон	5,0368	50368
Сульфат- іон	2,0268	20268
Нітрат- іон	0,0011	11,0
Всього	100	10000

Інв.№поذل.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата

1.2. Засоби і методи знешкодження нафтовмісних відходів

Існує кілька основних засобів фазового поділу рідков'язких нафтошламів - механічний, хімічний і комплексний (для більш глибокого очищення нафтопродуктів). Розкладання стійких водно-масляних емульсій механічним способом ґрунтується на технологічних прийомах штучної зміни концентрацій дисперсної фази емульсії з подальшим злиттям дрібних крапель цієї фази. Для здійснення операції міжфазного поділу рідков'язких нафтошламів в даний час розроблено велику кількість технологічних апаратів, включаючи сепаратори, центрифуги, гідроциклони різних конструкцій [8].

Нафтовмісні промислові відходи та шлами складають значну групу відходів, до якої входять: відходи безреагентної обробки стічних вод, що містять нафту; відходи технологічних процесів, пов'язаних з виробництвом та застосуванням легкозаймистих рідин та продуктів на їх основі. Значна частина рідких відходів нафтовмісних регенерується з отриманням нафтопродуктів або з поверненням у виробничий цикл.

Склад нафтошламів за вмістом у них нафтопродуктів, води та механічних домішок різноманітний і залежить від способів утворення даних відходів та їх зберігання (у нафтошламонакопичувачах або інших призначених для цих цілей спорудах). При зберіганні в нафтошламонакопичувачах відбувається їх розшарування на верхню, в основному, нафтову, середню, що включає нафтопродукти, воду і механічні домішки, і нижню фракцію, що містить важкі нафтопродукти, асфальтени, смоли, механічні домішки та воду (або тверда фаза). Саме для твердої фази нафтошламів потрібно розробка методів знешкодження.

Термічне знешкодження при значних обсягах утворення нафтошламів потребує будівництва та експлуатації спеціальних установок. У той же час через високу вартість установок це недоцільно на території, де кількість таких відходів відносно невелика і утворюються вони періодично. Важливо, що нафтошлам є обмежено горючими матеріалами, а тверда фаза, взагалі не схильна до

Інв. № покл.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата
--------------	--------------	---------------	--------------	--------------

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата
-----	-----	----------	-------	------

ТС-20510018

Арк

11

самостійного горіння. Тому їхнє знешкодження шляхом спалювання можливе при змішуванні з паливом або іншими відходами [13].

Найважче піддаються переробки тверді, пастоподібні, застарілі шлами (типовий приклад – коморні нафтошлами). У в більшості випадків практикується поховання напіврідкої маси і не текучого осаду безпосередньо в шламових коморах після попереднього підсихання їхнього вмісту. Однак таке поховання не запобігає забруднення природного середовища, оскільки вуглеводні, що містяться в твердих шламах, внаслідок рухливості і високої проникаючої здатності, мігрують у ґрунти, викликаючи в них процеси, небезпечні для навколишнього середовища [1].

До твердих та пастоподібних шламів можуть бути застосовані такі методи: термічний, фізичний, хімічний, біологічний.

Найбільш ефективним, хоч і не завжди економічно рентабельним, вважають термічні методи знешкодження шламу. Це спалювання, газифікація та піроліз. Спалювання – найбільш відпрацьований та використовуваний спосіб, який здійснюється у печах різних конструкцій при температурах не менше 1200 °С. Гази, що утворюються при згоранні органічної частини відходів, необхідно очищати від діоксиду вуглецю, оксидів азоту та сірки, аерозолів, оксиду вуглецю, поліароматичних вуглеводнів та діоксинів. Зола, що накопичується в нижній частині печі, періодично утилізується на полігоні (забороняється), або використовується у виробництві цементу. Зазвичай спалювання проводять в камерних, барботажних, з киплячим шаром або печах, що обертаються. Недолік цього способу в тому, що вуглеводні, що входять до складу нафтового шламу, при спалюванні виділяють значну кількість продуктів згорання, більшість з яких токсична. Спалювання йде з поглинанням великої кількості тепла та ускладнюються високим вмістом твердої фази (піску, глини та ін.) [17].

Газифікація і піроліз поширені значно менше. В основі механічних процесів очищення лежать перемішування та фізичний поділ. Для цього застосовуються різноманітні диспергатори, сепаратори, центрифуги, фільтри,

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

						ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			12

Ефективність очищення залежить від реакційної здатності реагенту та екотоксиканту. Водний реагентний розчин змішують із ґрунтом і перемішують, в результаті виходить гідрофобний порошок.

Перевага технології - в руйнуванні хлорорганічних з'єднань і вуглеводнів і фіксації важких металів. Гідрофобний продукт, що отримується при обробці, може використовуватися як будівельний матеріал для створення дорожніх покриттів.

Хімічний затвердіння - технологія отримання порошкового гідрофобного матеріалу в результаті змішування з реагентом на основі вапна відходів, що містять нафту, лаків, фарб, смол. Загалом установка для хімічного затвердіння складається з бункера для відходів, реактора-змішувача, ємності для реагенту, дозатора і шнекового транспортера.

Загальний недолік реагентних технологій - це залежність ступеня знешкодження ефективності перемішування і чистоти реагенту. Порошок, що утворюється, не має абсолютних гідрофобних властивостей, і при попаданні в поровий простір води аборигенна мікрофлора поступово розкладає органічні речовини, що входять до складу порошку, що призводить до вторинного забруднення навколишнього природного середовища. Для запобігання цьому процесу до складу затверджувальної композиції вводяться різні сорбенти: портландцемент, бентоніт, торф, вапно, пісок, гіпс тощо.

Літифікація - один із способів знешкодження нафтовмісних відходів різного типу. У вітчизняній та зарубіжній практиці буріння та переробки нафти розроблено серію технологій, що базуються на застосуванні отверджуючих складів, для приготування яких використовується портландцемент, фосфогіпс, карбідна смола, лігнін, магнезійний цемент, бішофіт, азбест, рідке скло. При суміщенні відходів з гідролізованими дисперсними мінеральними добавками відбувається хемосорбційне поглинання забруднювачів колоїдно-дисперсною мінеральною матрицею. Відповідно до принципу гальмівної протидії, мінеральна матриця прагне відновити свій вихідний хімічно та

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата

					ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата		14

термодинамічно рівноважний стан, що й реалізується штучно спровокованим мінералоутворенням. У цей процес мимоволі залучаються всі види хімічно активних забруднювачів. Інтенсивність і швидкість процесів літифікації за допомогою добавок різних реагентів, що в результаті дозволяє отримати широкий спектр характеристик екологічно безпечного матеріалу, що отримується. Склад сумішей, що літфікують, розробляється в лабораторних умовах індивідуально залежно від типу відходів. Перевагою технології, крім економічної та екологічної ефективності, є можливість переробки перезвожених нафтових шламів без попереднього зневоднення останніх.

Хімічна нейтралізація в залежності від типу реагенту відбувається шляхом осадження, окислення-відновлення, заміщення або комплексоутворення.

Хімічне (реагентне) капсулювання. Сутність методу хімічного капсулювання полягає в хіміко-механічному перетворенні забруднюючого матеріалу, забрудненого ґрунту, ґрунтів, шламу в порошкоподібний нейтральний для довкілля матеріал, кожна частка яка покрита гідрофобною оболонкою. Вуглеводні, що містяться в капсулі, не можуть забруднювати довкілля завдяки високій міцності і герметичності капсули. Заповнені рідкими вуглеводнями мікропори оболонки капсули сприяють гідрофобізації її поверхні і багаторазово знижують змочуваність частинок, вплив на них водний середовища, у тому числі ґрунтових вод, кислотних дощів, підвищують стійкість до циклічного промерзання. Можливість переходу вмісту капсули у водний розчин знижується на кілька порядків. Згодом (протягом 1-3 місяців) внаслідок карбонізації поверхні капсули, що триває, міцність оболонки істотно зростає. Капсульований матеріал витримує об'ємний тиск до 5 МПа без помітного руйнування, багаторазове циклічне заморожування, вплив слабокислого середовища. Ефективність робіт з нейтралізації нафтовідходів визначається відповідністю використовуваних технічних засобів і режимів обробки матеріалів, їх хімічного та фракційного складу, обсягу та інших факторів. Залежно від обсягів нафтовідходів, умов на об'єкті утилізації можуть використовуватися різні технологічні схеми [21].

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

					ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата		15

Головні переваги методу реагентного капсулювання по порівняно з іншими способами знешкодження нафтовідходів:

- відсутність необхідності визначення хімічного складу та властивостей продукту на вході та виході та проведення повторних циклів (характерно для фізико-хімічного відмиву);
- відсутність побічних продуктів - золи (характерно для спалювання);
- ліквідація мікроорганізмів, запаху;
- можливість переробки відходів безпосередньо біля місця їх зберігання;
- застосовність до багатьох видам відходів (у зокрема, до осадкам стічних вод);
- отримання товарної продукції на виході.

Метод термічного знешкодження нафтовмісних відходів

В даний час широкого поширення набув метод термічного знешкодження нафтовмісних відходів, що дозволяє переробляти відходи без попередньої підготовки та отримувати екологічно менш небезпечний продукт - золу, яка, як правило, підлягає подальшому похованню як знешкоджений матеріал.

Метою комп'ютерної обробки є ліквідація забруднення навколишнього середовища відходами і забезпечення загального зниження негативного впливу шляхом скорочення їх обсягу, і зменшення ступеня небезпеки з одночасним уловлюванням, концентруванням і руйнуванням небезпечних речовин. Крім того, технологія енерговитратна, особливо при переробці шламів з високою вологістю.

У загалом, до потенційним впливам установок для спалювання відходів на довкілля відносяться загальні технологічні викиди в атмосферу і воду, включаючи запах, утворення технологічних залишків відходів, технологічний шум і вібрація, споживання та виробництво енергії, споживання сировини (реагентів), а також неорганізовані викиди, головним чином, внаслідок зберігання відходів. Істотний вплив на навколишнє середовище в процесі утилізації надають транспортування

Підп. і дага	
Взаєм.інв.№ Інв.№дубл.	
Підп. і дага	
Інв.№поділ.	

						ТС-20510018		Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата				16

відходів, що надходять, і вихідних залишкових продуктів і всебічна попередня обробка.

Фактично, спалювання відходів є окисленням органічних речовин, що входять до складу відходів. Нафтовмісні відходи являють собою неоднорідні багатокомпонентні системи, що складаються з вуглеводнів різної будови, мінеральних компонентів, металів та води. Процеси спалювання відходів можуть забезпечувати регенерацію енергії, мінералів і хімічних складових відходів.

Під час спалювання утворюються газоподібні продукти згорання, тепла енергія яких може бути використана як вторинний енергоресурс. Органічні речовини, що містяться у відходах, горять при досягненні необхідної температури загорання при контакті з киснем. Фактичний процес горіння відбувається у газоподібній фазі за частки секунди з одночасним виділенням енергії. У випадках достатньої теплоти згорання відходів і постачання киснем, даний процес супроводжується термічної ланцюговою реакцією, і відбувається горіння, що само підтримується, тобто досягається значна економія палива.

У секторі спалювання відходів постійно відбуваються зміни через швидкий технологічний розвиток. Удосконалення технологічних процесів спрямовані на зменшення вартості та покращення екологічних показників [17].

На сьогоднішній день активно розробляються методи переробки нафтових відходів за допомогою новітнього прогресивного обладнання з урахуванням впливу процесів на навколишнє природне середовище. В останні роки ведеться впровадження матеріалів, отриманих з нафтових відходів у будівництво.

Установка з переробки нафтошламів УПН-01 є комплектом, що складається з: насосних станцій; пристрої руйнування водонафтових емульсій, гідроциклонів та гідросепаратора; запірної арматури; КВП; блоку управління, бойлера для підігріву сировини, що переробляється. Потужність установки – 2-3 куб. м. нафтошламів на годину. Установка розрахована на роботу при температурі навколишнього середовища від - 15 °С до + 50 °З. Вартість установки в комплекті з

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата	ТС-20510018	Арк
						17
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата		

природних факторів з утворенням сірководню та відповідних ненасичених вуглеводнів.

У процесі, проведеному дослідження , описаному в роботі, вчені оцінювали можливі рівні забруднення нафтопродуктами зразків різних. ґрунт ґрунтів з виділення в загальному забруднення «рухомого» і «пов'язаного» забруднювача, а також можливість та ефективність об'ємного очищення ґрунтів промиванням водою. Дослідження проводилися на ґрунт ґрунтах різної глибини.

В цілому, виходячи з результатів дослідження видно, що промивання водою може бути ефективним практичним методом зменшення шкоди навколишньому природному середовищу при аварійних розливах конденсату шляхом «капсулювання» забруднених ґрунтів вилученням з них рухомого конденсату. Розглянутий метод не вимагає значних витрат часу, є оперативним, однак є ефективним тільки при значній кількості води для промивання ґрунт ґрунту. У зв'язку з цим вчені пропонують забезпечити замкнуту циркуляцію промивної води, використання диспергентів та виявлено перевагу застосування занурювальних пальникових пристроїв [2].

У статті вчених «Технологія та обладнання для обробки нафти переробки, твердих нафт та шламових рідких нафтовідходів» розглянуто та запропоновано технології щодо вирішення проблеми утилізації та переробки рідких та твердих нафтовідходів. У технології використовується комплекс організаційних методів на гетерогенні рідини на нанорівні. Серед методів базовим є кавітаційний.

Один із розглянутих способів у публікації – це виділення з нафтовмісних відходів рідкої складової, доведення її стандартними методами (зневоднення, обессерювання) до товарної нафти, яку піддають високо-енергетичній обробці фізичними методами на наноструктурному рівні з метою отримання з неї максимального виходу (до 60%).) світлі фракції при атмосферній перегонці [4].

Для переробки і утилізації замазучених ґрунтів і відходів доцільно використовувати установку «УЗГ-1М», яка призначена для переробки та утилізації замазучених ґрунтів та твердих відходів, що утворюються при

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

						ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			19

проведенні робіт, пов'язаних з ліквідацією аварійних розливів нафти та нафтопродуктів.

Установка забезпечує утилізацію забруднених ґрунтів зі ступенем забруднення від 2% до 6%.

У випадках, коли забруднення від 6% до 16% м вище, для доведення їх до необхідного рівня необхідно у відходи підмішувати пісок, тирсу або відпрацьований після встановлення ґрунт у відповідній пропорції.

Занадто в'язкий або липкий ґрунт може негативно позначитися на роботі завантажувального пристрою.

Переробка відходів відбувається за нормальної температури до 800-900°C, оптимальний режим 600-700°C.

Застосування в установці пристрою обробки газів, що відходять, дозволяє максимально знизити викиди шкідливих речовин порівняно з утилізацією відкритим спалюванням і застосовуваними установками утилізації методом випалювання [17].



Рисунок 1.1 – Установка «УЗГ- 1М» (фото В.С. Міщенко)

Інв. № подел.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

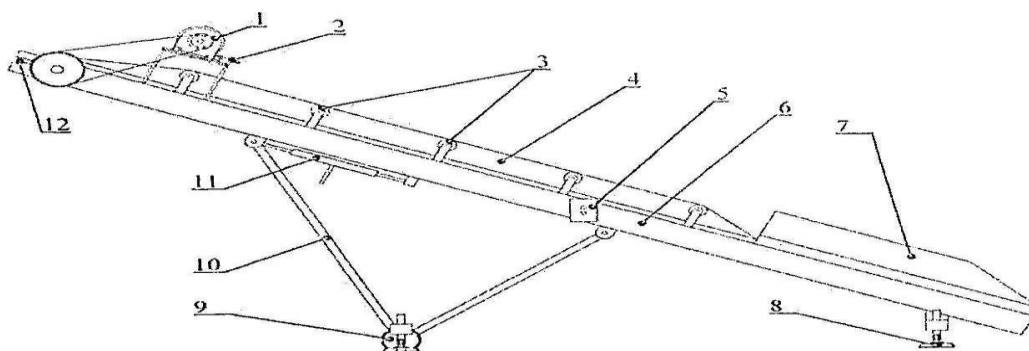
Арк
20

Не допускається утилізувати в установці продукти, що виділяють отруйні речовини або склад яких відомий. Такі відходи мають утилізуватися у встановленому порядку. Не допускається утилізувати відходи з великим вмістом легкофракційних нафтопродуктів (бензини, розчинники та інші продукти).

Установка працює від промислової мережі змінного струму з номінальною напругою 380В, частотою 50Гц і може використовуватись у польових умовах із живленням від промислової мережі.



Рисунок 1.2 – Установка для утилізації замазучених ґрунтів (УЗГ- 1М)
(фото В.С. Міщенко)

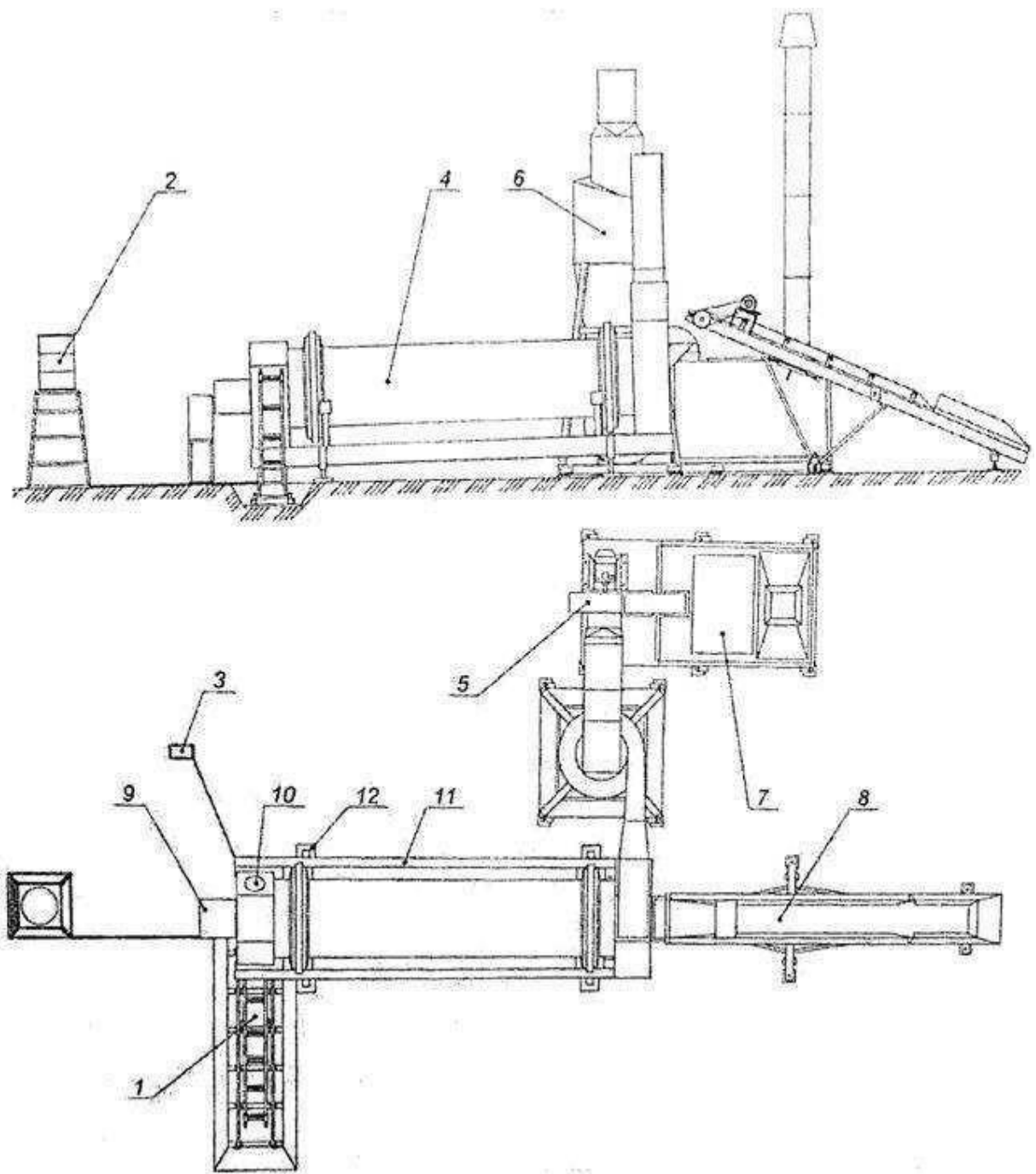


1 - привід транспортера; 2 - натяжний пристрій; 3 – опорні ролики; 4 - шевронна стрічка; 5 - пульт управління; 6 - рама транспортера; 7 - приймач (завантажувальний бункер); 8 - регульована опора; 9 – опорне колесо; 10 - опорна рама; 11 - регулювальний гвинт; 12 – натяжний пристрій.

Рисунок 1.3 – Конвеєр з шевронної стрічкою

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата	ТС-20510018	Арк 21
-----	-----	----------	-------	------	-------------	-----------



1 - елеватор ковшовий; 2 - паливний бак; 3 - пульт управління установкою;
 4 - термодесорбер (високотемпературна камера утилізації); 5 – димосос; 6 –
 циклон; 7 - бак з водою (відбійник); 8 - конвеєр з шевронної стрічкою; 9 - пальник
 блоково газовий; 10 - вибуховий клапан; 11 - рама; 12 - регульовані опори

Рисунок 1.4 – Принципова схема установки «УЗГ- 1М»

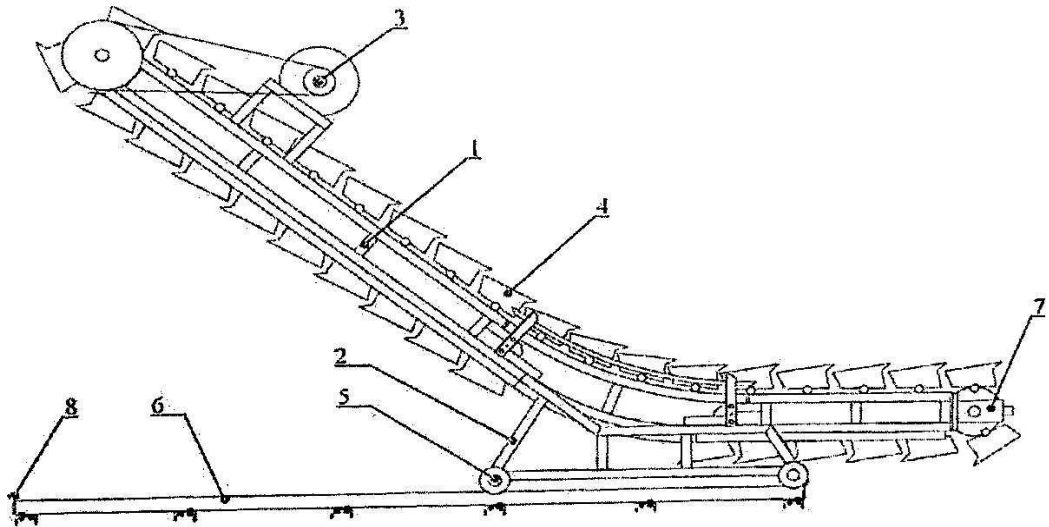
Інв.№поодл.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк
22

До складу установки входить: барабан; рама; циклон (перший ступінь очищення); блок очищення (димосос, бак – другий ступінь очищення); камера завантаження; камера розвантаження; ролик наполегливий (2шт.); кутомір; ролик опорний (4 шт.); опора гвинтова (4 шт.); трубопровід; паливний бак; пульт керування; блок роздатковий; пальник; конвеєр з шевронної стрічкою; елеватор ковшовий.



1 - рама; 2 - візок; 3 - привід транспортера; 4 – ковші; 5 – ковзанки;
6 - рейковий шлях; 7 - натяжний пристрій; 8 - фіксатор

Рисунок 1.5 – Елеватор ковшовий

Призначення другого ступеня очищення: зниження вмісту оксидів і діоксидів сірки і азоту в газах, що відходять установки при переробці ґрунтів підвищеним вмістом сірчистих сполук в залишках нафтопродуктів [17].

Характеристики, в залежності від варіанти комплектації установки УЗГ-1М представлені у таблиці 1.2

Позначення модельного ряду УЗГ- 1М.1,2/8.7.12.14:

- УЗГ-1М тип установки;
- 1,2/8 - діаметр і довжина (8 метрів) термодесорбера;
- 7 - Конвеєрковшовий;

Інв. №поділ.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. №дубл.	Підп. і дата	ТС-20510018					Арк
					Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата	23

- 12 - транспортер стрічковий;
- 14 - бункер завантажувальний з елементом подрібнення.

Таблиця 1.2 – Характеристика установки УЗГ -1М

Параметри*	УЗГ-1М.0,8/4	УЗГ-1М.1,2/4.	УЗГ-1М.1,2/6.	УЗГ-1М.0,8/4.2.11	УЗГ-1М.1,2/4.2.5.7	УЗГ – 1М.1,2/4.3.
Продуктивність, кг/год	до 2000	до 4000	до 6000	до 2000	до 4000	до 4000
Витрата палива (диз.паливо), л/год	до 20	до 20	до 40	до 20	до 20	до 40
Потужність, кВт	12	25	25	12	25	25
Особливість	Мобільна автопричіпа	Блокова	Блокова	Мобільна на автопричіпі з жароміцною вставкою у термоблоці	Блокова з жароміцною вставкою в термоблоці	Блокова з блоком фракціонування
Маса, т	4,8	8,6	10,9	5,6	9,9	10,8

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк

24

РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ ЗАСОБІВ ПЕРЕРОБКИ НАФТОШЛАМІВ

2.1. Вплив солоною і прісної води на нафтошлам

Для дослідження було обрано нафтошлам по твердій фракції, технічна характеристика нафтошламу представлена в таблиці 2.1. Даний нафтовий відхід отриманий в результаті переробки нафти [6].



Рисунок 2.1 – Досліджуваний нафтошлам (фото Гінкул С. І.)

Таблиця 2.1 – Технічна характеристика нафтошламу

Характеристика	Одиниця вимірювання	Показники вихідного продукту
Зміст води в нафтошлам	%	15
Зміст вуглеводнів в нафтошлам	%	45
Густина нафтової фази	кг/м ³	1099
В'язкість нафтошламу	Па с	1000
Густина механічних домішок	кг/м ³	1200÷2000
РН	-	5÷8

Інв. № подел.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата	ТС-20510018	Арк
						25
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата		

Так як нафтовий відхід містить у собі деяку кількість нафти (вуглеводнів), доцільно перед утилізацією переробити нафтошлам з максимальним вилученням корисних складових, а утилізація зневоднених опадів без вуглеводневої складової завдає меншої шкоди навколишньому природному середовищу.

В даному експерименті розглянуто вплив на нафтошлам солоної та прісної води при нагріванні, потім на зразки буде вироблено вплив НВЧ-енергії для поділу зразків на фракції [16].

При поділі осад, що вийшов, підлягатиме утилізації вогневим методом, а з рідкої фази, що залишилася, буде утворена водомазутна емульсія, яка буде використана при вогневій утилізації осаду як паливо.

При формуванні зразків можна помітити щільні водяні бульбашки, що просочуються з шламу які можна побачити на рисунку 2.2, цей факт говорить про досить великий вміст вологи.



Рисунок 2.2 – Волога на поверхні зразка (фото Гінкул С. І.)

Інв. №поділ.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. №дубл.	Підп. і дата
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк

26

Користуючись методикою "Об'ємне очищення нафтових відходів" знайдемо кількість рідини, що знаходиться в зразку нафтошламу. Попередньо зразки поміщаємо у ємності з 200 мл. солоної (схожої за складом з морською водою) та прісної води (вода може бути використана не питної якості), рисунок 2.3.



Рисунок 2.3 – Досліджуваний зразок в воді (фото Гінкул С. І.)

Ємність із прісною водою представлена на рисунку 2.4.



Рисунок 2.4 – Місткість з прісною водою через 24 години (фото Гінкул С. І.)

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк

27

Після закінчення 24 годин, після того, як ми залишили зразки у воді, у закритій ємності ми спостерігаємо наступне:

1. У ємності з прісною водою зразок покритися нальотом з дрібних бульбашок, але волога із зразка, яку спочатку містив шлам не вийшла.

2. У ємності із солоною водою ефект візуально відрізняється від ємності із прісною водою, нальоту як у прісній воді на зразку немає. Волога, що міститься в нафтошлямі височується назовні, на малюнку 2.5 можна побачити, як усю поверхню зразка покрили бульбашки, які височуються зсередини.

Це свідчить, що з допомогою розчину солоної води ми можемо вилучити зайву вологу з нефтешлама. На підтвердження цього таблиці 2.2 підставлені значення маси після вилучення з водних розчинів [16].

Таблиця 2.2 – Визначення водного складу

№ серії	Зразок нафтошляму	Час, год	Маса до вимочування, г	Маса після вимочування, г
1	Прісна вода	24	30,00	30,00
	Солона вода			28,99
2	Прісна вода			30,00
	Солона вода			28,14
3	Прісна вода			30,00
	Солона вода			28,08

Втрата маси зразка в солоній воді відбувається внаслідок втрати внутрішньої вологи, що міститься в нафтошлямі. У ході трьох серій експерименту отримано втрату маси зразка в солоній воді на 1,92 г, через 72 години.

2.2. Тепловий вплив на зразки

Для ефективного поділу нафтошляму на фракції важлива його попередня підготовка. Як попередню підготовку використовуємо нагрівання зразків у солоній та прісній воді. При нагріванні в'язкість нафтошляму знижується, що

Підп. і дата	
Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.
Підп. і дата	
Інв. № подл.	

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата	ТС-20510018	Арк
						28

сприяє якнайшвидшому поділу, для кращого ефекту можна додати деемульгатор.

Деемульгатори – поверхнево-активні речовини, які сприяють руйнуванню нафтових емульсій. Деемульгатори мають дефільну структуру, завдяки цьому вони адсорбуються на між фазних граничних поверхневих шарах частинок дисперсної фази. За рахунок цього в масі нафтового відходу відбувається падіння між фазного натягу, внаслідок чого відбувається руйнування шару захисних природних стабілізаторів, таких як парафіни та смоли [20].

У нашому випадку, для того щоб отримати результат експерименту без використання реагентів і поверхнево активних речовин, деемульгатори не застосовувалися.

Для нагрівання використовуємо зразки, які пройшли вимочування в 200 мл солоної та прісної води.

При нагріванні нафтошлам до 80-85°C з прісною водою в ньому залишається постійна кількість вологи, яка зосереджується на поверхні зразка шламу у вигляді сферичних крапель, при остиганні нафтошлам збирається повністю біля поверхні води і застигає щільною плівкою. Загущення після остигання починає відбуватися через 5 хвилин після відключення нагріву.

Відповідно, нагрівання нафтошламу в прісній воді не наводить до зміни характеристик через різниці щільностей, після охолодження він набуває початкові властивості та характеристики. При нагріванні в солоній воді ефект схожий з нагріванням у прісній воді, але при нагріванні в солоній воді більша кількість внутрішньої вологи випаровується. І при охолодженні зразок залишається в в'язкорідком вигляді на 20 хвилин довше, порівняно із зразком, нагрітим у прісній воді.

Як показали лабораторні експерименти, після нагрівання до 85°C в'язкість нафтошламу значно знизилася.

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата
-------------	--------------	-------------	------------	--------------

						ТС-20510018		Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата				29

2.3. Застосування НВЧ-енергії

Мікрохвильове або надвисокочастотне (НВЧ) випромінювання - це електромагнітні хвилі з довжиною від 1 мм. до 1 м. Хвилі в такому діапазоні використовуються не тільки в мікрохвильових печах, але і в НВЧ-генераторах, радіолокації, навігації і т. д.

Надвисокочастотна (НВЧ) енергія, що використовується для нагрівання різних речовин, в основному в повсякденному житті застосовується при приготуванні їжі, сушіння білизни, розморожуванні продуктів та інших пристроях в побуті, де необхідна тепла Енергія. НВЧ-енергія широко поширена в технологіях приготування їжі, проте останнім часом НВЧ-енергія широко використовується як альтернативний та ефективний метод вилучення нафти з нафтових відходів. Такий метод у промислових умовах є дуже економічним.

Мікрохвилі існують у природі, їх випромінює Сонце. У побутових мікрохвильових печах використовуються мікрохвилі, частота яких становить 2450 МГц. Ця частота встановлена для мікрохвильових печей спеціальними міжнародними угодами, щоб не створювати перешкод для роботи радарів та інших пристроїв, що використовують мікрохвилі. У процесі нагрівання за допомогою НВЧ-енергії переважно відбувається діелектричне нагрівання. Вуглеводневмісні маси досить швидко поглинають мікрохвилі, які утворюють дрібні розриви в нафтовмісному відході.

Дослідження впливу НВЧ-енергії на зразки нафтового шламу. При впливі на нафтошлам із солоною водою НВЧ електромагнітним полем нафтошлам швидко нагрівається та утворюється велика кількість парів. Внаслідок більша частина вологи йде, включаючи внутрішню вологу, що залишилася.

Під впливом НВЧ випромінювання в зразку нафтошламу з солоною водою відбувається ефективне відділення найдрібніших частинок твердий фази (осад).

Інв. №подл.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. №дубл.	Підп. і дата	ТС-20510018	Арк
						30
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата		

Також при розшатуванні зразка крім твердої фракції слід виділити і в'язкорідку фазу, яка представляє не меншу цінність для виготовлення водомазутної суспензії. Тверду фазу у вигляді одержаного осаду передаємо для подальшої утилізації.

Слід помітити, що очікуваний ефект безпосередньо залежить від товщини шару нафтошлему у воді, або ж від маси зразка. Чим менший обсяг шлему з водою використовується для нагрівання, тим ефективніше виходить поділ на фракції, що цікавлять.

Зазначимо, що при послідовних діях, як при нагріванні зразка в солоній воді, прісна вода не показала очікуваного результату. Розшарування під час використання прісної води не відбулося.

Інв. № по дел.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата	ТС-20510018					Арк
										31
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата						

РОЗДІЛ 3 ХРАКТЕРИСТИКА І ЕТАПИ ОЧИЩЕННЯ ПЕРЕРОБКИ НАФТОШЛАМІВ

3.1 Підготовка водомазутної емульсії

Проаналізовано дослідження Гінкул С. І. НВЧ-дії на досліджуваний нафтошлам. Згідно з показниками дослідження отримано осад і рідко-в'язка фракція. Рідку частину доцільно довести до стану водомазутної емульсії, яка може використовуватися замість дизельного палива для роботи установки «УЗГ-1М», на якій як відхід буде утилізовано тверду фракцію досліджуваних зразків.

Розробка режимів спалювання обводнених топкових мазутів і водопаливних емульсій» встановлено, що при спалюванні водомазутної емульсії, отриманої в результаті кавітаційної обробки, розподіл крапель по фракціях стає більш рівномірним [6].

Для отримання водопаливної емульсії та під час тепло підготовки при спалюванні обводнених топкових мазутів використовують різні методи: струшування, механічне перемішування, обробка в роторно-імпульсних апаратах та інші. Також відомі позитивні результати отримання стійких водомасляних емульсій та емульсій «вода – дизельне паливо» за допомогою кавітації у різних за конструкцією апаратах. Використання кавітаційної технології, основою якої є ефект гідродинамічної кавітації, дає можливість використання водомазутних емульсій (ВМЕ) [6].

Кавітаційні мікропухирці, що виникають у рідині (ВМЕ, обводнені мазути, вода тощо) є елементарними реакторами, що діють на молекулярному рівні. Ефекти кавітації призводять до механотермолізу структури води з появою вільних водневих зв'язків, диспергації та гомогенізації з утворенням стійких водопаливних емульсій. Процес приготування кавітаційної обробки води представлений на рисунку 3.1.

Підп. і дата	
Інв.№дубл.	
Взаєм.інв.№	
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

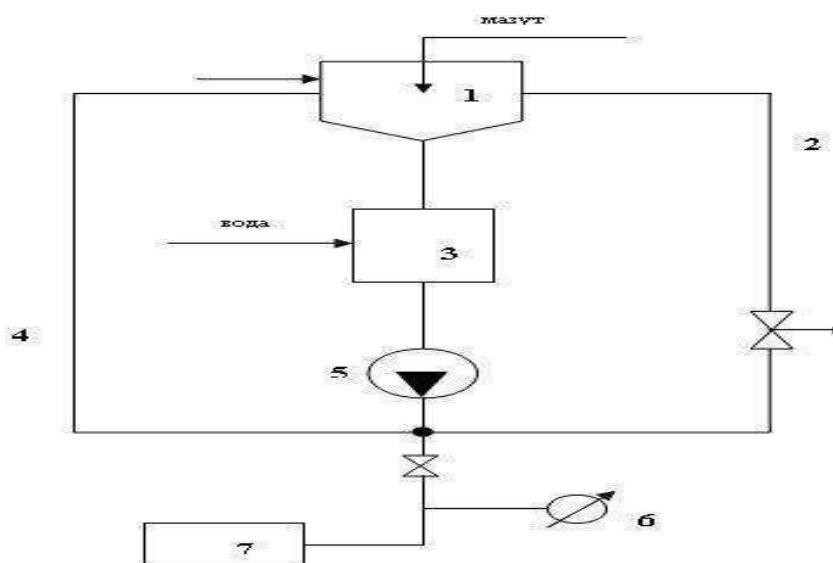
				ТС-20510018		Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата	32	

Вченими встановлено, що якість спалювання мазутів та водомазутних емульсій суттєво залежить від ступеня диспергації палива. Отже, важливим є одержання високодисперсних водомазутних емульсій, що можна за допомогою механізмів кавітації [11].

Під час тривалого впливу кавітації ВМЕ нагрівається до зазначених температур, що характеризують оптимальний з точки зору кавітаційного впливу режим обробки.

Для використання водомазутної емульсії в якості палива необхідно забезпечити її оптимальний вологостно-дисперсійний склад, який забезпечить ефективність горіння не нижче ніж у чистого мазуту або дизельного палива. Дисперсність системи "вода-мазут" істотно впливає на енергетичні та екологічні характеристики цього палива.

Схема підготовки водомазутної емульсії у промислових умовах представлена рисунку 3.1. У експерименті використовувалася жидко-в'язка фаза нефтешлама, яка з характеристикам схожа з мазутом.



Ця схема покликана максимально знизити негативні наслідки спалювання палива.

1 – бак для мазуту, 2 - безпений трубопровід, 3 - кавітаційний емульгатор, 4 – рециркуляційний трубопровід, 5 – насос, 6 – манометр, 7 – сушильний барабан.

Рисунок 3.1 – Схема підготовки водомазутної емульсії

Підп. і дата	Підп. і дата
Взаєм. інв. №	Взаєм. інв. №
Інв. № дубл.	Інв. № дубл.
Інв. № подл.	Інв. № подл.

Подана схема дозволяє забезпечити найменші витрати на отримання ВМЕ та сприяє рециркуляції палива, що розширює можливості регулювання режимів спалювання.

Слід зазначити, що це принципова схема паливopідготовки досить економічна і дозволяє варіювати число кавітації χ зміною величини тиску в робочій камері емульгатора за рахунок режимних параметрів насоса, створюючи більше або менше розрідження в емульгаторі.

При однакових температурних умовах запалення парів краплі емульсії відбувається раніше, ніж запалення краплі мазуту чи дизельного палива. Крапля емульсії починає закипати в топковому середовищі раніше і за часом і при нижчій температурі, що є важливою обставиною з точки зору утворення бенз(а)пірену.

Через 2 с. Крапля емульсії починає кипіти при $T = 350^\circ\text{C}$, водночас крапля зневодненого мазуту закипає лише за $T = 760^\circ\text{C}$. Дизельне паливо, на якому працює установка УЗГ-1М має температуру кипіння $T = 350^\circ\text{C}$ як і емульсія, але застосування ВМЕ має ряд переваг, наприклад, найменший вплив на навколишнє природне середовище при спалюванні в установці.

Спалювання рідинної фази у вигляді емульсії дозволяє скоротити час горіння вуглецевого залишку на 20-22%. Цей ефект можна пояснити наступним: горіння вуглецю у вологому середовищі (нерозгалужена ланцюгова реакція горіння вуглецю) забезпечує безперервність горіння. Водяні пари у процесі горіння вуглецю виконують роль гомогенного каталізатора, отже, водяні пари у цьому процесі – це потужний прискорювач процесу горіння [10].

Стабільність ВМЕ визначається шляхом відстоювання. Практично при всіх значеннях W^p (від 5 до 30%) отримана в результаті кавітаційної обробки ВМЕ протягом 5-7 діб не розшарувалася. З практичної погляду триваліший інтервал спостереження непотрібен, тобто спалювання ВМЕ в цьому випадку проводиться безпосередньо після обробки.

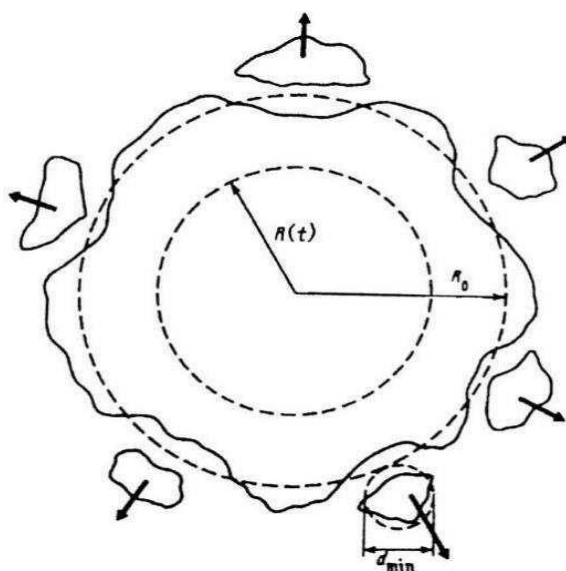
Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.
Підп. і дата	
Інв.№подл.	

					ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата		34

У процесах диспергування рідких гетерогенних середовищ основним інтенсифікуючим фактором масообмінних процесів та процесів диспергування є кавітація.

Кавітаційні імпульси тиску при схлопуванні кавітаційних бульбашок як сферичних ударних хвиль (загалом спостерігається просторова інтерференційна картина накладання сферичних хвиль у скупченні бульбашок) викликають нерегулярний хаотичний деформаційний рух мікроб'ємів рідини, який передусе руйнуванню цих обсягів.

Інтенсивність диспергування (рисунок 3.2) визначається інтенсивністю кавітаційних імпульсу тиску, мікробухів у стадії колапсу кавітаційного бульбашки.



R_0 - початковий розмір кластера (диспергуванню частки); $R(t)$ - поточний лінійний розмір кластера (частки, що диспергується); d_{min} – найменший лінійний розмір (наведений діаметр) диспергованої частинки

Рисунок 3.2 – Умовне схематичне зображення процесу диспергування

Інв. № подел.	Підп. і дата	Взаєм. інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк

35

У цих умовах будь-яка не симетрія мікрооб'ємів рідини (викликана неізотропністю щільності, концентрацією зародків кавітації, газовмістом, не симетрією форми тощо) викликає утворення початкової нерегулярної структури поля швидкостей і, як наслідок, руйнування кластера (об'єму частинки дисперсної фази), відокремлення від нього крапель меншого розміру. Зовнішню поверхню кластера залишають краплі, чим посилюють початкову не симетрію та прискорює процес його руйнування – утворюються нові вільні поверхні. Відділилися частинки також схильні до руйнування відповідно до описаного механізму.

При роботі установки «УЗГ-1М» на дизельному паливі в атмосферу з газами, що відпрацювали, надходять шкідливі речовини, одна з них сажа (С).

За рахунок вторинного дроблення крапель у топковому обсязі збільшується повнота згоряння палива і, як наслідок, відбувається зниження сажеутворення.

Також при використанні водомазутної емульсії утворення NO_x знижується на 30%, вміст сажі знижується до 0,75 % за твердими складовими, зменшується утворення CO , CH_4 , погіршуються умови для утворення бенз(а)пірену і т.п. Концентрації забруднюючих речовин під час використання двох видів палива представлені у таблиці 3.1.

Використовувана спеціалізована установка «УЗГ-1М» по знешкодженню нафтовмісних відходів знаходиться в ЗАТ «Зелене місто», установка забезпечена дозвільними документами, сертифікатом відповідності.

Знешкодження нафтовмісних відходів відбувається за температури до 800-900°C. Застосування в установці пристрою обробки газів, що відходять з блоком зрошення дозволяє максимально знизити викиди шкідливих речовин, порівняно з утилізацією відкритим спалюванням. Установка може використовуватися в польових умовах із живленням від генераторної установки, а також стаціонарно на спеціально обладнаних майданчиках. На цій установці працює персонал, який пройшов відповідне навчання.

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№ Інв.№дубл.	
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

ТС-20510018

Арк

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата
-----	-----	----------	-------	------

36

В результаті гідродинамічна кавітаційна диспергація є найбільш доцільною в порівнянні з іншими способами. Крім того, що запропонований спосіб використання водомазутної емульсії наносить найменшу шкоду навколишньому природному середовищу, ніж використання дизельного палива для роботи установки «УЗГ-1М», він також виявляється в 10–15 разів економічніший за інші існуючі, такий спосіб допоможе використати весь обсяг рідинв'язкої маси, що залишилася, після експериментальної переробки нафтошламу це є економічно вигідно, оскільки немає додаткових витрат на дизельне паливо [16].

Таблиця 3.1 – Концентрація забруднюючих речовин при використанні дизельного палива та водомазутної емульсії

Режим (паливо)	Номер проби	Об'єм газів, м ³ /с	Т, °С	Пил, г/м ³	Сажа, г/м ³	СО, г/м ³
ДП	1	3,89	70	1,490	0,447	0,730
	2			1,596	0,479	0,721
	3			1,540	0,462	0,719
ВМЕ	1	//	//	0,200	0,0015	0,350
	2			0,190	0,0014	0,320
	3			0,210	0,0016	0,370

З показників таблиці 3.1 слід, що використання ВМЕ замість ДП дозволяє зменшити в димових газах концентрацію оксидів азоту в 3-5 разів, а концентрацію сірчистого ангідриду в 2-4 рази [16].

3.2. Знищення отриманого осаду на установці УЗГ- 1М

В результаті впливу на нафтошлам НВЧ-енергією, крім рідков'язкої фази, утворюється і осад, що містить органічну частину, тому утилізація такого відходу способами як утилізація ТКО заборонена на законодавчому рівні. Отже, осад, який розглядається як відхід підлягає утилізації на установці УЗГ-1М.

Підп. і дата	
Інв.№дубл.	
Взаєм.інв.№	
Підп. і дата	
Інв.№подл.	

					ТС-20510018		Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			37

Оскільки осад містить деяку частину вуглеводнів, це може збільшити кількість забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферу при його спалювання, для того, щоб це уникнути в масу осаду підмішується пісок. Також пісок є сполучний матеріал для нафтовмісного осаду [16].

Співвідношення піску і осаду:

- піщана - 60%;
- осад, містить суміш вуглеводнів - 40%.

3.3. Розрахунок впливу кавітації на ВМЕ

Згідно з дослідженнями Новікової К. кавітаційна область пульсує, тобто зростає і скорочується, відповідно до теоретично передбачених періодів пульсації одиночної кавітаційної бульбашки. Цей факт дозволяє співвідносити динаміку одиночної бульбашки з поведінкою всієї кавітаційної області - обсягу, зайнятого «ансамблем» бульбашок або каверни [16].

Для визначення впливу числа кавітації на кавітаційну інтенсивність впливу в кавітаційному емульгатор розглянемо Рівняння Релея-Ламба, що враховує «неодиночність» кавітаційної бульбашки в середовищі, що обробляється.

Аналіз отриманих даних показує, що збільшення інтенсивності впливу необхідно зменшувати число кавітації до $\chi=0,2$, що добре корелюється з результатами роботи при імпульсному збудженні кавітації в роторних апаратах.

Це питання важливе для оптимізації кавітаційних процесів. Гідромеханічне диспергування отримано наступну формулу для визначення щільності енергії, пропорційної тиску, що генерується кавітаційним пухирцем у стадії колапсу у фазі максимального стиснення [22]. Можна за постійного радіусу бульбашки знайти залежність величини від температури (Т). Численні розрахунки ерозійної активності акустичної кавітації показали, що вона максимальна при температурі близько 50 С. [16].

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№ Інв.№дубл.	
Підп. і дата	
Інв.№подл.	

						ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			38

РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

4.1 Безпека життєдіяльності

Роботодавець зобов'язаний створити умови праці на кожному робочому місці і в кожному підрозділі відповідно до нормативних актів та інструкцій, а також зобов'язаний забезпечити дотримання законодавчих вимог щодо прав працівників у аспектах охорони праці. Для цього роботодавці повинні мати систему управління персоналом, а саме [17]:

- роботодавці повинні створювати відповідні департаменти і призначати посадових осіб для вирішення конкретних питань, пов'язаних з охороною праці, повинні затверджувати відповідні посадові інструкції із зазначенням їх посадових обов'язків, прав і відповідальності за невиконання покладених на них посадових функцій, а також стежать за виконанням такої роботи. описи повинні бути дотримані;

- роботодавці розробляють комплексні дії за участю сторін колективного договору і здійснюють такі дії для досягнення продуктивності / відповідності застосовним стандартам і підвищення існуючого рівня охорони праці;

- організовує виконання необхідних превентивних заходів відповідно до обставин, що змінилися;

- впроваджувати передові технології, досягнення науки і техніки механізовані методи виробництва і автоматизації виробництва, вимоги ергономіки, передовий досвід в галузі охорони праці і т. д .;

- організовує належний догляд за будівлями і спорудами, виробничим і технологічним обладнанням, за їх технологічним станом;

- організовує усунення причин нещасних випадків, професійних захворювань та проведення профілактичних заходів за дорученням слідчих комісій за результатами розслідування таких причин;

Підп. і дата	
Інв.№дубл.	
Взаєм.інв.№	
Підп. і дата	
Інв.№подл.	

ТС-20510018

Арк

39

– організовує аудит охорони праці, лабораторний аналіз умов праці, оцінку технічного стану промислового обладнання, атестацію робочих місць на відповідність нормативним і нормативним актам з охорони праці в порядку і в терміни, встановлені законодавством, і на підставі їх висновки вживають заходів щодо усунення небезпечних і шкідливих виробничих факторів;

– розробляє і затверджує методичні вказівки, інструкції та інші нормативні акти з охорони праці, що діють на підприємстві (далі іменовані «внутрішньофірмові правила підприємства»), що встановлюють правила виконання робіт і правила поведінки персоналу на території підприємства, в приміщеннях, будівельні майданчики, робочі місця відповідно до нормативних актів, що регулюють охорону праці, повинні Безкоштовно забезпечувати працівників правилами та інструкціями з охорони праці, а також внутрішніми правилами охорони праці підприємства;

– здійснює контроль за дотриманням персоналом технологічних процесів, правил поведінки з установками, механізмами, обладнанням та іншими виробничими об'єктами, застосуванням засобів колективного та індивідуального захисту, виконанням робіт відповідно до вимог законодавства з охорони праці;

– організовує безпечні методи праці та взаємодію з персоналом в галузі охорони праці;

– вживає термінових заходів з надання допомоги постраждалим, залучає у разі необхідності професійні рятувальні бригади у разі аварій та нещасних випадків на підприємстві.

Працівник зобов'язаний [17]:

– дбати про особисту безпеку і здоров'я, а також про безпеку і здоров'я інших людей в процесі виконання будь-якої роботи або перебування в приміщенні;

– знати і дотримуватися вимог законів і нормативних актів з охорони праці, правильного поведінки з машинами, машинами, обладнанням та іншими

Інв. № подел.	Підп. і дата
	Взаєм. інв. №
	Інв. № дубл.
	Підп. і дата

Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата	ТС-20510018	Арк
						40

засобами виробництва, використання колективних та індивідуальних засобів захисту;

– проходити відповідно до законодавства попередні та періодичні медичні огляди.

На підприємствах з чисельністю персоналу 50 і більше осіб роботодавці створюють Відділ охорони праці відповідно до нормативних положень, затверджених спеціально уповноваженим централізованим органом нагляду за охороною праці [17].

На підприємствах з чисельністю персоналу менше 50 осіб функції з охорони праці можуть виконуватися належним чином навченим персоналом на умовах поділу робочих місць.

На підприємствах з чисельністю персоналу менше 20 осіб функції з охорони праці можуть виконуватися сторонніми найнятими фахівцями з відповідною кваліфікацією.

Департамент охорони праці підпорядковується безпосередньо роботодавцю.

Статус керівників і фахівців з охорони праці прирівнюється до статусу керівників і фахівців основних виробничо-технічних відділів [17].

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата

ТС-20510018

Арк

41

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз проблеми утворення нафтошламів та їх вплив на навколишнє середовище стосовно динаміки забруднення. Аналіз літературних джерел показав, що нафтовмісні відходи є одним з основних факторів забруднення навколишнього середовища, що обґрунтовує необхідність їх переробки.

2. Проведено огляд літературних джерел у галузі переробки нафтових відходів, розглянуті властивості досліджуваного нафтошламу, проаналізовано лабораторний експеримент із термічної обробки нафтошламу, розглянуто засіб приготування водомазутної емульсії для використання як паливо, утилізація осаду на установці УЗГ- 1М.

3. Нафтошлам як відхід є найціннішою вуглеводневою сировиною за умови попередньої переробки. Отримані тверда та рідка в'язка фракція. Можна зробити висновок про те, що нагрівання нафтового відходу в різній за складом воді малоефективна з погляду поділу відходу на фази, тому було застосовано вплив на зразки відходу НВЧ-енергією. Такий метод дії дає необхідний результат.

4. Для того, щоб максимально корисно використовувати нафтошлам, його рідков'язка частина була використана в приготуванні водомазутної емульсії для того, щоб використовувати як паливо на установці УЗГ-1М замість дорогого дизельного палива. На цій же установці було утилізовано отриманий осад як відхід.

Таким чином, нафтошлам повністю утилізований, мінімізовано вплив на навколишнє природне середовище, а також отримано позитивний економічний ефект.

Підп. і дата	
Інв.№докл.	
Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	
Інв.№дубл.	

						ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			42

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Афанасьєв, С.В., Кравцова, М.В., Паїс, М. А., Носарєв, Н.С. Аналіз методів переробки нафтошламів. Проблеми та рішення / Збірник та матеріали науково-практичної конференції «Інновації та зелені ехнології», – К., 2001. – Вип. 38. – С. 119–137.
2. Білопільська О. О. Еколого-економічні основи управління системою поводження з твердими побутовими відходами [Електронний ресурс] / Олександра Олександрівна Білопільська. – 2014. – URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/324225435.pdf>.
3. Василенко І.А., Півоваров О.А., Трус І.М., Іванченко А.В. Урбоекологія / І.А. Василенко, О.А. Півоваров, І.М. Трус, А.В. Іванченко – Дніпро: Акцент ПП, 2017. – 309 с.
4. Веклич О.О. Сучасний стан і ефективність економічного механізму екологічного регулювання // Економіка України. - №10. – 2003. – С.62–70.
5. Глосарій зеленого бізнесу. В. Базилевич, Д. Вальтер, В. Хартманн та ін.; Наук. ред.: В. Базилевич, Д. Вальтер. – К.: Знання, 2010. – 518 с.
6. Гінкул С. І. Питання тепло- та масопереносу в матеріалах, нагрівання та охолодження металу / С. І. Гінкул, В. І. Шелудченко, В. В. Кравцов. Донецьк: РІА ДонНТУ, 2000. – 162 с.
7. Гулий А.В. Удосконалення управління відходами виробництва та споживання у контексті впровадження в Україні засад сталого розвитку [Електронний ресурс] / [Гулий А.В., Дрозд І.П.] // Збірник наукових статей "ПІ-го Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю". -Вінниця, 2011. – Том.2. – С.684–687.
8. Ейвазова А.Г. Нафтовий шлам і можливі області його застосування. XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні техніка і технології», – 2012. С.12–24.

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№ Інв.№дубл.	
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

					ТС-20510018		Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			43

9. Електронний ресурс - <http://www.afuelsystems.com/ru/trga/s110.html> - Рідкі нафтошлами відкритого зберігання.

10. Закон України «Про відходи». Верховна Рада України; Закон від 05.03.1998 № 187/98-ВР.

11. Закон України «Про природно-заповідний фонд України». Верховна Рада України; Закон від 16.06.1992 № 2456-12.

12. Клименко М.О., Пилипенко Ю.В., Мороз О.С. Екологія міських систем: Підручник. - Херсон: Олді-плюс, 2015. – 294 с.

13. Крайнов І.П., Крилюк В.М., Шаго Є.П. Управління екологічною безпекою в сфері поводження з відходами електронного та електричного обладнання // Екологічна безпека. – № 1. – 2012. – С. 13–17.

14. Михайленко В. Звалища - виклик сталому розвитку / В. Михайленко // Віче. – 2008. – № 15. – С. 58–60.

15. Міщенко В.С., Виговська Г.П. Удосконалення системи управління відходами в Україні в контексті європейського досвіду / В.С. Міщенко, Г.П. Виговська, Ю.М. Маковецька, Т.Л. Омеляненко. - К.: "Ла-зурит-Поліграф", 2012. - 120 с.

16. Новікова К. Вивчення методів утилізації технологічних шламів: дипл. раб : Спеціальність 101 Екологія / Новікова Катерина. Український державний унів-т науки і технологій. Дніпро, 2021. С. 93.

17. Національна стратегія управління відходами в Україні до 2030 року [Електронний ресурс]. – 2017. URL: https://mcl.kiev.ua/wp-content/uploads/2020/10/nacionalna-strategija-upravlinnja-vidhodami-do-2030-roku-_13-07-2017.pdf. національного університету імені Михайла Остроградського. «Екологічна безпека», 2013. № 1. С. 98 – 101.

18. О. П. Будьоний, І. Ю. Матюшенко. Рекультивація шламових амбарів при бурінні нафтових і газових свердловин. Науковий журнал Кременчуцького

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№ Інв.№дубл.	
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

					ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата		44

19. Петрук В. Г., Васильківський І. В., Кватернюк С.М., Турчик П.М., Іщенко В.А., Петрук Р.В. Управління та поводження з відходами. Частина 2. Тверді побутові відходи : навч посіб. Вінниця, 2015. – С. 100.

20. Підвищення рівня екологічної безпеки при утилізації відходів нафтогазового видобутку: автореф. дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Аблеєва Ірина Юріївна ; Сум. держ. ун-т. - Суми, 2016. – С. 23

21. Про затвердження Порядку ведення державного обліку та паспортизації відходів: Постанова Кабінету Міністрів України від 01.11.1999 р. № 2034 // База даних «Законодавство України» / ВР України. URL: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2034-99-%D0%BF> (дата звернення 5.05.2017).

22. Про затвердження Порядку ведення реєстру об'єктів утворення, оброблення та утилізації відходів: Постанова Кабінету Міністрів України від 31.08.1998 р. № 1360 // База даних «Законодавство України» / ВР України. URL: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1360-98-%D0%BF> (дата звернення 5.05.2017).

23. Про схвалення Концепції Загальнодержавної програми поводження з відходами на 2013-2020 роки: Розпорядження Кабінету Міністрів України №22-р від 03.01.2013. Т.Н.Маслова]. - 4-е вид., Стер. - М.: Видавничий центр «Академія», 2012. – 416 с.

24. Утворення та утилізація відходів за матеріалами у 2011 році. Держстат України, 1998-2012. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/>.

25. Янковий, Д.С. Ладигін, К.В., Стомпель, С.І., Уткіна, Н.Н. Нова технологія утилізації нафтошламів. Сучасні технології та обладнання, 2014. – С. 47–51.

26. УКТВЭД 2011. Держстат України, 2011. URL: ukrstat.org/uk/work/klass200n.htm

27. Промисловість України: статистичний збірник 1998-2011. – Держстат України. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua>.

Підп. і дата	
Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.
Підп. і дата	
Інв.№подел.	

						ТС-20510018	Арк
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата			45

28. Жидецький В.Ц. Практикум з охорони праці / В.Ц. Жидецький, В.С. Джигирей, В.М. Сторожук, Л.В. Туряб, Х.І. Лико. – Львів: Афіша, 2000. – 352 с.

29. Закону України "Про охорону праці" (2694-12). Затверджено від 14.10.1992 № 2694-XII. Ст. 23. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text>. XVIII Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні техніка і технології», – 2012.

30. Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Leonelli, C. and Manfredini, T. (2016). Recycling of industrial wastes in ceramic manufacturing: State of art and glass case studies. *Ceramics International*, 42(12), pp.13333–13338. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.205>.

31. Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N.R. and John, R.P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, [online] 101(22), pp.8493–8501. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>.

32. Pereira-de-Oliveira, L.A., Castro-Gomes, J.P. and Santos, P.M.S. (2012). The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components. *Construction and Building Materials*, 31, pp.197–203. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110>.

33. Malico, I., Nepomuceno Pereira, R., Gonçalves, A.C. and Sousa, A.M.O. (2019). Current status and future perspectives for energy production from solid biomass in the European industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, [online] 112, pp.960–977. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.06.022>.

34. Sthiannopkao S, Wong MH. (2012) Handling e-waste in developed and developing countries: Initiatives, practices, and consequences. *Sci Total Environ*. Дата оновлення 10.10.2016. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22858354> (дата звернення 17.03.2017).

35. Recycling – From E-waste To Resources. United Nations Environment Programme & United Nations University, 2009. URL:

Підп. і дата
Взаєм. інв. № Інв. № дубл.
Взаєм. інв. №
Підп. і дата
Інв. № подл.

ТС-20510018

Арк

46

Вип Арк № докум. Підп. Дата

http://www.unep.org/pdf/pressreleases/Ewaste_publication_screen_finalversionsml.pdf
(дата звернення 18.03.2017).

36. Gao Yaling, Yang Wei, Wang Shuo. The environmental effect of iron ore mining [J] Liaoning chemical industry. 2009. Vol. 38 №. 1. – С. 62–65.

Інв.№подел.	Підп. і дата	Взаєм.інв.№	Інв.№дубл.	Підп. і дата					
Вип	Арк	№ докум.	Підп.	Дата	ТС-20510018				Арк
									47